

⑤1

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

⑤2

Int. Cl.:

C 07 c, 51/50

C 07 c, 51/52; C 09 f, 9/00;

C 08 f, 45/58; C 08 f, 29/02

Deutsche Kl.:

12 o, 11

22 h1, 9/00

39 b4, 45/58

39 b4, 29/02

⑩

⑪

⑫

⑬

⑭

**Offenlegungsschrift 2 159 347**

Aktenzeichen: P 21 59 347.5

Anmeldetag: 30. November 1971

Offenlegungstag: 8. Juni 1972

Ausstellungspriorität: —

③0

Unionspriorität

③2

Datum:

1. Dezember 1970

③3

Land:

V. St. v. Amerika

③1

Aktenzeichen:

95423

⑤4

Bezeichnung:

Stabile Lösungen der Calciumsalze von Carbonsäuren

⑥1

Zusatz zu:

—

⑥2

Ausscheidung aus:

—

⑦1

Anmelder:

Tenneco Chemicals, Inc., New York, N. Y. (V. St. A.)

Vertreter gem. § 16 PatG:

Jung, E., Dr.-Chem. Dr. phil.;  
Vossius, V., Dipl.-Chem. Dr. rer. nat.;  
Schirdewahn, J., Dipl.-Phys. Dr. rer. nat.; Patentanwälte,  
8000 München

⑦2

Als Erfinder benannt:

Fischer, Alfred, Bronx, N. Y. (V. St. A.)

DT 2 159 347

30. Nov. 1971

DIPL.-CHEM. DR. ELISABETH JUNG  
DIPL.-CHEM. DR. VOLKER VOSSIUS  
DIPL.-PHYS. DR. JURGEN SCHIRDEWAHN  
PATENTANWALTE

8 MÜNCHEN 23,  
CLEMENSSTRASSE 30  
TELEFON 345067  
TELEGRAMM-ADRESSE: INVENT/MÜNCHEN  
TELEX 5-29688

2159347

n.Z.: G 551 C (Doe/Vo/k)

Case 5138.06-TI

TENNECO CHEMICALS, INC.,  
New York, N.Y., V.St.A.

---

" Stabile Lösungen der Calciumsalze von Carbonsäuren "

---

Priorität: 1. Dezember 1970, V.St.A., Nr. 95 423

---

Öllösliche Metallsalze organischer Säuren werden seit Jahren als Trockenstoffe verwendet, die trocknenden Ölen zugesetzt werden, um deren Filmbildung bzw. "Trocknung" zu beschleunigen. Die Trockenstoffe werden aus anorganischen oder organischen Metallsalzen oder -oxyden ("Trockenstoffgrundlage") und geeigneten organischen Säuren ("Metallträger") hergestellt. Lösungen von Trockenstoffen in organischen Lösungsmitteln werden als Sikkative bezeichnet (vergl. Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 3. Auflage, Bd. 17 (1966), S. 691 bis 694). Ein brauchbarer Trockenstoff soll unbegrenzt haltbar sein. Auch muss er in den normalerweise für Sikkative als Lösungsmittel verwendeten Kohlenwasserstoffen sowie in trocknenden Ölen, halbtrocknenden Ölen und aus diesen Ölen hergestellten Träger-

209824/1178

BAD ORIGINAL

2159347

- 2 -

stoffen möglichst vollkommen löslich sein. Er soll Kohlenwasserstofflösungen bilden, die selbst bei ziemlich hoher Trockenstoffkonzentration eine relativ niedrige Viskosität haben, um sich leicht im Trägerstoff dispergieren zu lassen. Bei längerer Lagerung darf er sich möglichst nicht verfärben oder aus dem Trägerstoff ausfallen. Die als Trockenstoff wirksame Menge an Metallsalz soll den Glanz, die Flexibilität, die Adhäsion und andere Eigenschaften der Beschichtungsmittel nicht nachteilig beeinflussen. Ferner wird gefordert, dass das Metallsalz eine einheitliche Zusammensetzung hat und preiswert ist.

Die Calciumsalze von verzweigten, gesättigten oder olefinisch ungesättigten, aliphatischen Carbonsäuren sind Beispiele für Trockenstoffe, die insbesondere für ungiftige Anstrichmittel gebraucht werden, die keine Bleiverbindungen enthalten dürfen.

Im allgemeinen sind die Calciumsalze von verzweigten aliphatischen Carbonsäuren in den verschiedensten organischen Lösungsmitteln löslich, die mit Kunstharzen oder mit den in Anstrichmitteln verwendeten üblichen Lösungsmittelträgern mischbar sind. Die entsprechenden Salze von geradkettigen, aliphatischen Carbonsäuren sind dagegen nicht löslich. Lösungen der Salze von verzweigten Carbonsäuren in üblichen organischen Lösungsmitteln, z.B. Testbenzin, sind völlig stabil, solange die Lösung absolut wasserfrei ist und verschlossen oder in vollkommen trockener Atmosphäre aufbewahrt wird.

Es ist jedoch festgestellt worden, dass diese Calciumsalze aus

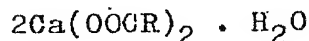
209824/1178

BAD ORIGINAL

2159347

- 3 -

den Lösungen bei längerer Lagerung, insbesondere unter Feuchtigkeitsbedingungen oder bei hohem Feuchtigkeitsgehalt, auskristallisieren und ausfallen. Vermutlich entsteht die Ausfällung durch Hydratisierung der Salze und Bildung von Hydraten, bei denen etwa 1 Mol Wasser je 2 Mol Calcium vorliegt, die also die allgemeine Formel



haben.

Die auf Grund ihrer Wirksamkeit brauchbarsten Calciumtrockenstoffe sind im allgemeinen die Salze der  $\alpha$ -substituierten verzweigten aliphatischen Carbonsäuren, insbesondere der gesättigten aliphatischen Carbonsäuren, z.B. das Salz der 2-Äthylhexansäure. Die Salze der in  $\alpha$ -Stellung substituierten Carbonsäuren umfassen auch Salze von Carbonsäuren, die auch in anderen Stellungen substituiert sind. Leider gehören dazu auch die Calciumsalze, die durch Feuchtigkeit besonders stark beeinträchtigt werden und dazu neigen, im feuchten Zustand und unter feuchten Bedingungen zu hydratisieren und aus der Lösung auszufallen. Die Salze derjenigen verzweigten aliphatischen Carbonsäuren, die zwei Substituenten in der  $\alpha$ -Stellung zur Carboxylgruppe aufweisen oder die in der  $\beta$ -Stellung oder aber noch weiter entfernt substituiert sind, d.h. zum Beispiel in der  $\gamma$ - oder  $\delta$ -Stellung, werden durch Feuchtigkeit nicht so nachteilig beeinflusst und tendieren weniger zur Ausfällung aus der Lösung. Nach mehrmonatiger Lagerung selbst im geschlossenen Behälter fällt z.B. aus einer Lösung des Calciumsalzes der 2-Äthylhexansäure das Calciumsalz aus und bildet eine kristalline Masse.

209824/1178

BAD ORIGINAL

2159347

- 4 -

Die Lösung des Calciumsalzes der in  $\beta$ -Stellung substituierten  $C_8$ -Oxosäure wird unter den gleichen Bedingungen trüb. In beiden Fällen ist natürlich die Trübung bzw. Auskristallisation unerwünscht und erschwert die Verwendung solcher Sikkative.

Da die Calciumsikkative besonders formuliert sind, um die Dispergierung der Salze im Produkt, dem sie beigegeben werden, zu vereinfachen, stört die Bildung von Kristallen diesen Vorgang.

Lösungen dieser Calciumsalze eignen sich ferner als ungiftige Stabilisatoren für Kunststoffe, insbesondere Polyvinylchlorid; hier tritt das gleiche Problem auf, wenn aus diesen Stabilisatorlösungen vor dem Zumischen zum Kunststoff die Calciumsalze ausfallen und eine Zweiphasenmischung von Kristallen und Lösungen bilden.

Bestimmte, in der Technik verwendete Calciumsalze kristallisieren nicht wegen einer Hydratisierung unter feuchten Lagerungsbedingungen. Die Calciumsalze der Naphthensäuren oder des Tallöls tendieren zum Beispiel zu keiner derartigen Kristallisation. Folglich sind die bis jetzt verkauften handelsüblichen Calciumsikkative die Naphthenate oder Tallate. Auf Grund des hohen Molekulargewichts dieser Salze haben die Sikkative mit hohem Calciumgehalt jedoch eine sehr hohe Viskosität. Zur Herstellung niedrigviskoser Sikkative mit höherem Calciumgehalt wurden daher geringe Mengen anderer Calciumsalze, z.B. der 2-Äthylhexansäure, beigemischt.

Ganz überraschend ist nun gefunden worden, dass die instabilen

209824/1178

2159347

- 5 -

Lösungen von Calciumsalzen stabilisiert werden können, indem man ihnen geringe Mengen eines Calciumsalzes einer strukturell verschiedenen Carbonsäure zusetzt und eine gemischte Lösung von Calciumsalzen der zwei Carbonsäuren bildet. Die gemischte Lösung ist sowohl als Sikkativ als auch zur Kunststoffstabilisierung ebenso wirksam wie die Lösung des Salzes von einer der Säuren, aber sie bleibt selbst bei längerer Lagerung unter Feuchtigkeitsbedingungen und bei Feuchtigkeitsgehalt stabil.

Gegenstand der Erfindung sind somit stabile Lösungen der Calciumsalze von Carbonsäuren, die gekennzeichnet sind durch einen überwiegenden Gehalt eines Calciumsalzes

- A) mindestens einer verzweigten, olefinisch ungesättigten oder gesättigten aliphatischen Monocarbonsäure mit etwa 6 bis etwa 18 Kohlenstoffatomen, die in der gleichen wirksamen Stellung substituiert ist, und einen untergeordneten Gehalt eines Calciumsalzes
- B) mindestens einer gesättigten oder olefinisch ungesättigten cycloaliphatischen Monocarbonsäure oder einer olefinisch ungesättigten oder gesättigten verzweigten aliphatischen Monocarbonsäure,

wobei die aliphatische Carbonsäurekomponente des Calciumsalzes B) in einer anderen wirksamen Stellung substituiert ist als die Monocarbonsäurekomponente des Calciumsalzes A).

Gemäss der Erfindung kann sowohl das Calciumsalz A wie das

209824/1178

2159347

- 6 -

Calciumsalz B ein Gemisch aus Salzen verschiedener Carbonsäuren oder aus gemischten Salzen zweier verschiedener Carbonsäuren sein. Das Calciumsalz A soll jedoch Carbonsäuren einer einheitlichen Struktur enthalten, bei der sich also der nächste Substituent zur Carboxylgruppe in der gleichen wirksamen Stellung befindet. Der Ausdruck "gleiche wirksame Stellung" bezieht sich auf die Stellung der Verzweigung zur Carboxylgruppe; die  $\alpha$ -Stellung ist z.B. eine erste wirksame Stellung, zwei Substituenten in  $\alpha$ -Stellung bedeuten eine zweite wirksame Stellung; die  $\beta$ -Stellung und alle anderen substituierten Stellungen werden als dritte wirksame Stellung angesehen. Calciumsalze von Carbonsäuren, die Substituenten nur in der  $\beta$ -Stellung oder in einer weiter entfernten Stellung haben, sind als äquivalent anzusehen, weil sie unter Feuchtigkeitsbedingungen praktisch die gleiche Stabilität aufweisen, während die in  $\alpha$ -Stellung monosubstituierten und disubstituierten Calciumsalze von Carbonsäuren unter derartigen Bedingungen weniger stabil sind. Es ist ferner gefunden worden, dass die Calciumsalze von in  $\alpha$ -Stellung monosubstituierten Carbonsäuren im allgemeinen mehr zu einer Hydratisierung und Ausfällung neigen als die in  $\alpha$ -Stellung zweifach verzweigten Säuren.

Die bevorzugten Calciumsalze stammen von den Carbonsäuren, deren nächste Verzweigung nicht weiter von der Carboxylgruppe entfernt ist als in der  $\epsilon$ -Stellung. Diese Carbonsäuren sind im Handel am leichtesten erhältlich.

Die zur Bildung des Calciumsalzes A in der vorliegenden Erfindung verwendeten bevorzugten Carbonsäuren enthalten etwa

209824/1178

2159347

- 7 -

6 bis 12 Kohlenstoffatome. Die gesättigten aliphatischen Carbonsäuren sind leichter verfügbar und werden deshalb besonders bevorzugt; Calciumsalze der entsprechenden ungesättigten Carbonsäuren können bei Verfügbarkeit ebenso gut angewendet werden. Brauchbare Salze sind die Calciumsalze der in  $\alpha$ -Stellung substituierten Carbonsäuren, z.B. die gesättigte 2-Äthylbutansäure, 2-Methylpentansäure, 2-Äthyl-4-methylpentansäure, 2-Propylheptansäure und die ungesättigte 2-Äthylhexensäure, die Calciumsalze der in  $\alpha$ -Stellung disubstituierten Carbonsäuren, z.B. die gemischten Trialkylessigsäuren mit 9 bis 11 Kohlenstoffatomen im Molekül, bekannt als "Neodecansäure", und die 2,2-Dimethylpentansäure, die Calciumsalze von in  $\beta$ -Stellung oder in höheren Stellungen substituierten Carbonsäuren, z.B. die Calciumsalze der 3,5,5-Trimethylhexensäure, 3-Äthyl-octansäure, 3-Methylhexensäure, 4,5-Dimethylhexensäure, 4-Äthyl-nonansäure und die  $C_8$ -,  $C_{10}$ -Oxosäuren.

Die Oxosäuren werden durch Oxydation der entsprechenden Aldehyde nach dem in der USA-Patentschrift 3 124 475 beschriebenen Verfahren hergestellt. Sie enthalten im allgemeinen Mischungen der 3,4-, 3,5- und 4,5-substituierten Carbonsäuren und einen geringen Anteil einer 5-methyl-substituierten Carbonsäure. Die  $C_8$ - $C_{18}$ -Oxosäuren kann man nach der vorgenannten USA-Patentschrift aus Aldehyden herstellen, die man bei der Reaktion von  $C_{7-17}$ -Olefinen mit Kohlenmonoxyd und Wasserstoff in Gegenwart eines Carbonylierungskatalysators erhält. Die Olefine, aus denen die Aldehyde hergestellt werden, können die bei der Fischer-Tropsch-Synthese anfallenden olefinischen Reaktionsprodukte, spezielle Fraktio-

209824/1178



2159347

- 8 -

nen von Raffineriedestillaten oder Polymere von niedrigen Olefinen sein, z.B. Propylen, Butylen oder Isobutylen. Die Verfahren zur Umwandlung dieser Olefine in Aldehyde sind in der Technik bekannt; vgl. Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 3. Auflage, Bd. 13 (1962), S. 60 bis 72.

Wie schon erwähnt, kann das Calciumsalz A gemäss der Erfindung ein Salz einer einzigen Carbonsäure oder ein gemischtes Salz oder ein Gemisch aus Salzen von zwei oder mehreren verschiedenen Carbonsäuren sein, d.h. also ein einziges Salz-molekül mit zwei verschiedenen Säuregruppen oder ein Gemisch aus Salzen von zwei oder mehreren der oben erwähnten Carbonsäuren oder beides. Zum Beispiel bilden die Salze der Oxosäuren oder der gemischten Trialkylelessigsäuren mit 9 bis 11 Kohlenstoffatomen im Molekül (VERSATIC 911) Salze aus einem Gemisch von Carbonsäuren.

Das Calciumsalz B gemäss der Erfindung kann eines der definierten verzweigten Säuresalze sein, die aber einen Säurerest haben, der in einer anderen wirksamen Stellung substituiert ist als das Calciumsalz A; z.B. kann das Calciumsalz A ein Salz einer in  $\alpha$ -Stellung substituierten Carbonsäure und das Calciumsalz B ein Salz einer in  $\beta$ -Stellung substituierten Carbonsäure sein. Alternativ kann das Calciumsalz B von gesättigten oder ungesättigten cycloaliphatischen Carbonsäuren abgeleitet sein, wie z.B. die Salze der Naphthensäuren, p-Menthancarbonsäuren (Terpensäuren) und Kolophoniumsäuren.

Die Calciumsalze gemäss der Erfindung können in inerten organi-

209824/1178

2159347

- 9 -

schen, vorzugsweise unpolaren Lösungsmitteln, z.B. Kohlenwasserstoffen, wie Testbenzin, Stoddards Lösungsmittel, d.h. eine Kohlenwasserstoff-Fraktion mit einem Siedebereich von etwa 160 bis 210°C, Benzol, Toluol, Xylol, Naphtha, Kerosin, Dipenten, Terpentin und anderen, allgemein erhältlichen preiswerten Lösungsmitteln mit geringer Toxizität und geringem Geruch gelöst werden. Weitere brauchbare inerte Lösungsmittel sind die Chlorkohlenwasserstoffe und die höheren Alkohole, wie Dichloräthylen und Isooctanol, sowie die Monoäther von Glykolen, z.B. die Monoalkyläther von Äthylenglykol, Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, Propylenglykol, Dipropylenglykol und Tripropylenglykol.

Ist das Calciumsalz B das Salz einer cycloaliphatischen Carbonsäure, so liegt es vorzugsweise in höchstens etwa 30 Molprozent des insgesamt vorhandenen Calciums vor. Leiten sich die beiden Calciumsalze A und B von verzweigten aliphatischen Carbonsäuren ab, so können die beiden Säuren in beliebigen Anteilen und sogar in gleichen molaren Anteilen anwesend sein. Dementsprechend umfasst die Definition des "überwiegenden" und "untergeordneten" Gehaltes auch solche offensichtlich äquimolaren Gemische aus Calciumsalzen von zwei aliphatischen verzweigten Carbonsäuren, die in zwei verschiedenen wirksamen Stellungen substituiert sind.

Das Calciumsalz B liegt vorzugsweise in einer Menge von mindestens etwa 1 Molprozent des vereinigten gesamten Salzgehaltes vor, jedoch vorzugsweise in einer Menge von mindestens etwa 2,5 Molprozent. Dass die Erfindung nicht naheliegend war, zeigt

209824/1178

2159347

- 10 -

sich höchst überraschend an zwei Calciumsalzen, die beide allein in Lösung instabil sind, aber bei Vereinigung zu einer stabilen Lösung führen. Mehr als 30 Molprozent des Calciumsalzes B sind zur Stabilisierung nicht nötig.

Die erfindungsgemäss verwendeten Calciumsalze können nach bekannten Verfahren hergestellt werden. Zum Beispiel erhält man Calciumsalze einzeln aus den Carbonsäuren direkt durch Reaktion in einem geeigneten Lösungsmittel mit dem erforderlichen Anteil an Calciummetall, Calciumhydroxyd oder Calciumoxyd oder einem anderen Calciumsalz, z.B. Calciumacetat. Die Salze können auch durch doppelte Umsetzung erhalten werden, indem man in Lösung z.B. ein Calciumsalz und ein Natriumsalz der gewünschten Säure, z.B.  $\text{CaCl}_2$ , mit dem Natriumsalz der 2-Äthylhexansäure mischt. Das Calciumsalz kann aus einer einzigen Carbonsäure hergestellt werden, um ein einheitliches Salz zu bilden, oder aus einem Gemisch von Carbonsäuren, um in situ ein gemischtes Salz oder ein Gemisch von Salzen zu bilden.

Die einzeln erhaltenen Calciumsalze können in einem Lösungsmittel aufgelöst und die Lösungen dann zur Herstellung der Endlösung gemischt werden. Die Salze können auch in fester Form dem Lösungsmittel zugesetzt und dann zwecks Auflösung erhitzt werden. Man erhält die zwei Salze auch nach einem der erwähnten Verfahren durch Mischen in situ. Alternativ kann einer Lösung eines Calciumsalzes A die gewünschte Menge der freien Carbonsäure des Calciumsalzes B zugesetzt werden. Danach wird das Gemisch erhitzt.

209824/1178

2159347

- 11 -

Das führt zu einer Lösung, welche ein Gemisch der Calciumsalze der zwei verschiedenen Carbonsäuren oder das gemischte Salz der zwei Carbonsäuren mit etwas freier Carbonsäure enthält. Alle Verfahren zur Herstellung der endgültigen stabilen Lösungen sind praktisch gleichwertig. Es wurde gefunden, dass jedes dieser Verfahren zu einer wirksam stabilisierten Lösung von Calciumsalzen führt.

Die flüssigen Lösungen der Calciumsalze von Fettsäuren, d.h. die Calciumsikkative, enthalten allgemein bis zu etwa 9 Gewichtsprozent, vorzugsweise 4 bis 8 Gewichtsprozent, Calcium als Metall; der tatsächliche Metallgehalt ist für jede gesonderte Salzlösung je nach dem Molekulargewicht der Carbonsäurekomponente und der für die Endlösung gewünschten Viskosität begrenzt. Um die Viskosität der Lösung zu vermindern, können gegebenenfalls übliche Zusatzstoffe beigegeben werden, z.B. die in der USA-Patentschrift 2 456 824 beschriebenen sauren Alkylphosphate und Polyoxyalkylenglykole, wie das in der USA-Patentschrift 2 807 553 beschriebene Dipropylenglykol oder Tripropylenglykol. Ferner erhält man mit Monoäthern von Glykolen Lösungen mit geringerer Viskosität als mit Kohlenwasserstoffen.

Die Beispiele erläutern die Erfindung.

#### V e r g l e i c h s b e i s p i e l    A

Eine Lösung des Calciumsalzes der 2-Äthylhexansäure wird durch Eintragen von 362 g (2,5 Mol) 2-Äthylhexansäure zu einer gerührten Aufschlämmung von 92,5 g (1,25 Mol) Calciumhydroxyd in

209824/1178

2159347

- 12 -

450 g Testbenzin und 100 g Tripropylenglykol hergestellt. Nach beendeter Zugabe wird das Gemisch 30 Minuten auf 121°C erhitzt und gleichzeitig das entstandene Wasser abdestilliert. Danach wird das Reaktionsgemisch filtriert und mit weiteren Mengen an Testbenzin-Lösungsmittel versetzt. Es werden 992 g einer hellen, strohfarbenen Lösung erhalten, die 5 Gewichtsprozent Calcium enthält. Ein Teil der Lösung wird in ein 30 ml Becherglas gegeben und an der Atmosphäre stengelassen. Nach 5 Tagen zeigen sich Kristalle, die im gesamten Produkt suspendiert sind. Nach weiterer Lagerung an der Atmosphäre erfolgt sehr starke Kristallisation.

Ein zweiter Teil des Produkts wird in einer Flasche verschlossen aufbewahrt. Nach etwa zwei Monaten Lagerung zeigt sich eine geringe Kristallisation, die mit weiterer Lagerung zunimmt. Bei erneutem Erhitzen auf 121°C wird das kristallisierte Produkt wieder aufgelöst. Innerhalb einer weiteren zweimonatigen Lagerung in einer geschlossenen Flasche bilden sich in einem ersten Teil der erhitzten und wieder klaren Lösung Kristalle. In einem zweiten Teil der erhaltenen klaren Lösung entstehen Kristalle innerhalb von 6 bis 7 Tagen Lagerung in einer offenen Flasche. Ein dritter Teil von 100 g der erhaltenen klaren Lösung wird mit 1,0 g einer 50prozentigen Lösung von Wasser in 2-Äthoxyäthanol versetzt. Das 2-Äthoxyäthanol wirkt als wechselseitiges Lösungsmittel für das Wasser und das Calciumsalz der 2-Äthylhexansäure. Die Lösung, die 0,5 Prozent Wasser enthält, wird in einer geschlossenen Flasche aufbewahrt. Innerhalb von etwa einem Monat zeigen sich Kristalle, nach einem zweiten Monat ist

209824/1178

2159347

- 13 -

eine beträchtliche Menge Kristalle entstanden.

#### V e r g l e i c h s b e i s p i e l    B

Beispiel A wird wiederholt. Anstelle der 2-Äthylhexansäure werden 362 g (2,5 Mol) einer C<sub>8</sub>-Oxosäure verwendet. Die C<sub>8</sub>-Oxosäure besteht aus verschiedenen C<sub>8</sub>-Isomeren. Der Hauptanteil wird von 3,4-Dimethyl-, 3,5-Dimethyl- und 4,5-Dimethylhexansäure gebildet. Die Calciumsalzlösung trübt sich nach einer Woche Lagerung in einer geschlossenen Flasche. Sie wird nach drei Tagen Lagerung im offenen Becherglas trüb.

#### V e r g l e i c h s b e i s p i e l    C

Beispiel A wird wiederholt. Anstelle der 2-Äthylhexansäure werden 431 g (2,5 Mol) eines Gemisches aus Trialkylelessigsäuren mit 9, 10 und 11 Kohlenstoffatomen im Molekül (VERSATIC 911) verwendet. Diese Carbonsäuren sind alle  $\alpha$ -disubstituiert. Nach Zusatz von 1 Prozent Wasser bildet sich innerhalb von 2 Monaten Lagerung in einem geschlossenen Gefäß eine erhebliche Menge an Kristallen.

#### B e i s p i e l    1

100 g eines gemäss Beispiel A hergestellten kristallisierten Produktes werden nach zwei Monaten Lagerung in einem geschlossenen Gefäß mit 5 g einer Lösung aus Calciumnaphthenat in Testbenzin, das 4 Gewichtsprozent Calcium enthält, versetzt. Das Molverhältnis von 2-Äthylhexanoat : Naphthenat beträgt also 25 : 1. Die Lösung des Gemisches der Calciumsalze wird unter

209824/1178

2159347

- 14 -

Rühren auf  $121^{\circ}\text{C}$  erhitzt und 20 Minuten bei dieser Temperatur gehalten, bis sämtliche Kristalle in Lösung gegangen sind. Die klare Lösung wird dann auf Raumtemperatur abkühlen gelassen.

Ein erster Teil der erhaltenen Lösung wird in einem offenen Becherglas, ein zweiter Teil in einer 120 ml Flasche verschlossen stehen gelassen. Selbst nach einem Monat Lagerung bleibt die Lösung im offenen Becherglas klar und zeigt keinerlei Auskristallisation. Nach mehr als 6 Monaten Lagerung ist das Produkt in der geschlossenen Flasche ebenfalls klar und zeigt keinerlei Auskristallisation. Dieses Ergebnis ist mit denen des Vergleichsbeispiels A zu vergleichen. Daraus ergibt sich die überraschende Wirkung selbst eines geringen Zusatzes an Calciumnaphthenat zur instabilen Lösung des Calciumsalzes der 2-Äthylhexansäure.

#### B e i s p i e l 2

100 g des gemäss Vergleichsbeispiel A hergestellten kristallisierten Produktes werden mit 1,8 g Naphthensäure (Säurezahl 224), entsprechend 0,144 g Calciummetall, versetzt. Die Mischung wird auf  $121^{\circ}\text{C}$  erhitzt. Während dieser Zeit findet eine doppelte Umsetzung statt, und ein Teil der Naphthensäure ersetzt einen äquivalenten Teil der mit Calcium kombinierten 2-Äthylhexansäure. Das Molverhältnis Naphthenat : 2-Äthylhexanoat ist etwa 1 : 34, d.h. die Lösung enthält etwa 2,8 Molprozent kombiniertes Naphthenatsalz. Die Ergebnisse der Lagerungsversuche im offenen und geschlossenen Gefäss sind die gleichen wie in Beispiel 1.

209824/1178

2159347

- 15 -

## Beispiel 3

Vergleichsbeispiel A wird wiederholt. Anstelle der 2-Äthylhexansäure wird ein Gemisch aus 345 g (2,38 Mol) 2-Äthylhexansäure und 30 g (0,12 Mol) Naphthensäure verwendet. Teile des Endproduktes werden in einem offenen Becherglas bzw. in einer geschlossenen Flasche gelagert. Nach einer Lagerung von 1 Monat bzw. 6 Monaten sind sie klar und zeigen keine Auskristallisation.

## Beispiel 4

Vergleichsbeispiel B wird wiederholt. Anstelle von 0,24 Mol C<sub>8</sub>-Oxosäure werden 60 g (0,24 Mol) Naphthensäure zugesetzt. Es wird also ein Gemisch von Säuren zugegeben. Beim Lagerungstest des Endproduktes im offenen Becherglas und in der geschlossenen Flasche werden die gleichen Ergebnisse erhalten wie in Beispiel 1 bis 3.

## Beispiel 5

Beispiel 4 wird wiederholt. Anstelle der Naphthensäure werden 0,24 Mol des Gemisches aus Trialkylelessigsäuren mit 9, 10 und 11 Kohlenstoffatomen (VERSATIC 911) zugesetzt. Der Lagerungstest ergibt die gleichen Resultate wie Beispiel 4.

## Beispiel 6

Vergleichsbeispiel A wird wiederholt. Anstelle von 0,25 Mol 2-Äthylhexansäure werden 40 g (0,25 Mol) 3,5,5-Trimethylhexansäure verwendet. Es wird also ein Gemisch von Säuren zugesetzt.

209824/1178



2159347

- 16 -

Während einer 1- bzw. 6-monatigen Lagerung in einem offenen Becherglas bzw. einer geschlossenen Flasche bleibt das in Lösung gegangene Endprodukt klar.

Ein anderer Teil des gelösten Produktes wird mit einer 50prozentigen Lösung von Wasser in 2-Äthoxyäthanol behandelt. Selbst nach 6 Monaten Lagerung in einem geschlossenen Behälter bleibt die Lösung klar.

#### B e i s p i e l 7

Vergleichsbeispiel A wird wiederholt. Anstelle von 0,35 Mol 2-Äthylhexansäure werden 60 g (0,35 Mol) eines Gemisches aus Trialkylelessigsäuren mit 9, 10 und 11 Kohlenstoffatomen im Molekül (VERSATIC 911) zugesetzt. Das Produkt wird wie in den vorhergehenden Beispielen geprüft. Selbst nach 6 Monaten Lagerung in einem geschlossenen Behälter tritt kein Niederschlag auf und die Lösung bleibt klar. Vergleichsbeispiel C zeigt, dass das Calciumsalz des Gemisches aus Trialkylelessigsäuren mit 9, 10 und 11 Kohlenstoffatomen im Molekül (VERSATIC 911) in reinem Zustand nicht stabil ist, aber es stabilisiert das instabile Calciumsalz der 2-Äthylhexansäure.

#### B e i s p i e l 8

Vergleichsbeispiel C wird wiederholt. Anstelle von 0,24 Mol des Gemisches aus Trialkylelessigsäuren mit 9, 10 und 11 Kohlenstoffatomen im Molekül (VERSATIC 911) werden 60 g (0,24 Mol) Naphthensäure zugesetzt. Einem Teil der Salzlösung wird ein Gemisch aus

209824/1178

VERSATIC 911

2159347

- 17 -

Wasser in 2-Äthoxyäthanol zugegeben. Es bildet sich eine Lösung, die 1 Prozent Wasser enthält. Diese Lösung wird mehr als 6 Monate in einem geschlossenen Behälter aufbewahrt. Sie bleibt klar, und es zeigt sich keine Auskristallisation.

#### B e i s p i e l 9

Beispiel 8 wird wiederholt. Anstelle von 0,24 Mol Naphthensäure werden 0,24 Mol C<sub>8</sub>-Oxosäure verwendet. Nach Lagerungstest werden die gleichen Ergebnisse erzielt.

#### B e i s p i e l 10

Beispiel 3 wird wiederholt. Anstelle von 2-Äthylhexansäure wird 2-Äthylhexensäure verwendet. Teile des Produktes werden in einer geschlossenen Flasche gelagert. Nach mehr als 12 Monaten Lagerung bleiben sie klar und zeigen keine Auskristallisation.

Die Calciumsalze der Erfindung können in Sikkativen allein oder kombiniert mit anderen Metallsalzen aus den gleichen oder anderen organischen Säuren, wie Naphthensäuren und Fettsäuren des Tallöls, verwendet werden. Ausser den Metallsalzen im Lösungsmittel können die Sikkative Zusatzstoffe enthalten, wie z.B. Mittel zur Änderung der Viskosität, Dispergierungsmittel, Hautverhinderungsmittel und Viskositätsregler in den üblichen, für die angegebenen Zwecke angewendeten Mengen. Wenn diese Salze als Vinylpolymerisat-Stabilisatoren verwendet werden, so können sie mit den anderen normalerweise für derartige Zwecke verwendeten Zusatzstoffen, z.B. anderen Salzen, kombiniert werden.

209824/1178

BAD ORIGINAL

2159347

- 18 -

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Stabile Lösungen der Calciumsalze von Carbonsäuren, gekennzeichnet durch einen überwiegenden Gehalt eines Calciumsalzes (A) mindestens einer verzweigten, olefinisch ungesättigten oder gesättigten aliphatischen Monocarbonsäure mit etwa 6 bis etwa 18 Kohlenstoffatomen, die in der gleichen wirksamen Stellung substituiert ist, und einen untergeordneten Gehalt eines Calciumsalzes (B) mindestens einer gesättigten oder olefinisch ungesättigten cycloaliphatischen Monocarbonsäure oder einer olefinisch ungesättigten oder gesättigten verzweigten aliphatischen Monocarbonsäure, wobei die aliphatische Carbonsäurekomponente des Calciumsalzes (B) in einer anderen wirksamen Stellung substituiert ist als die Monocarbonsäurekomponente des Calciumsalzes (A).
2. Stabile Lösungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Monocarbonsäure des Calciumsalzes A eine gesättigte Carbonsäure ist.
3. Stabile Lösungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Monocarbonsäure des Calciumsalzes B eine cycloaliphatische Carbonsäure ist, die in einer Menge bis zu etwa 30 Molprozent, bezogen auf sämtliche Carbonsäuren, in den vereinigten Calciumsalzen vorliegt.

209824/1178

BAD ORIGINAL

2159347

- 19 -

4. Stabile Lösungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die in den Calciumsalzen A und B vorliegenden Carbonsäuren aliphatische Carbonsäuren sind.
5. Stabile Lösungen nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Calciumsalz B das Salz einer gesättigten verzweigten aliphatischen Monocarbonsäure ist.
6. Stabile Lösungen nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Carbonsäure im Calciumsalz A in der  $\alpha$ -Stellung substituiert ist.
7. Stabile Lösungen nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Carbonsäure im Calciumsalz A die 2-Äthylhexansäure ist.
8. Stabile Lösungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Carbonsäure im Calciumsalz B etwa 6 bis 18 Kohlenstoffatome enthält.
9. Stabile Lösungen nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Carbonsäure im Calciumsalz B in der  $\beta$ -Stellung oder in einer höheren Stellung substituiert ist.
10. Stabile Lösungen nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Carbonsäure im Calciumsalz A in der  $\alpha$ -Stellung substituiert ist.

209824/1178

BAD ORIGINAL

2159347

- 20 -

11. Stabile Lösungen nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Carbonsäure im Calciumsalz A in der  $\alpha$ -Stellung substituiert und die Carbonsäure im Calciumsalz B in der  $\alpha$ -Stellung disubstituiert ist.
12. Stabile Lösungen nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Carbonsäure im Calciumsalz A in der  $\beta$ -Stellung oder in einer höheren Stellung und die Carbonsäure im Calciumsalz B in der  $\alpha$ -Stellung substituiert ist.
13. Stabile Lösungen nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass praktisch keine der Carbonsäuren, die mit dem Calcium kombiniert sind, den nächsten Substituenten in einer Stellung aufweist, die weiter entfernt ist als die  $\varepsilon$ -Stellung.
14. Stabile Lösungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Calciumsalz B in einer Menge von mindestens etwa 1 Molprozent vorliegt.
15. Verwendung der Lösungen gemäss Anspruch 1 bis 14 in Sikkativen oder als Stabilisatoren für Vinylpolymerisate.

209824/1178